

ISOMERIE VON BENZOCHINONOXIMEN

H. Uffmann

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Hannover

(Received 12 July 1966)

Kürzlich wurde von anderer Seite über die Protonenresonanzspektren von 4-Nitrosophenol, 2,6-Dimethyl-4-nitrosophenol und 4-Nitroso-naphthol in Dimethylsulfoxyd-Lösung berichtet (1). Die Autoren interpretieren ihre Spektren so, daß in diesem Medium kein Tautomeren-Gleichgewicht zwischen Nitrosophenol (I) und Benzochinonoxim (II) existiert,



sondern daß 4-Nitrosophenol ausschließlich in Form I, die beiden anderen Verbindungen ausschließlich in Form II vorliegen; die geringe Energiedifferenz zwischen I und II soll je nach Lösungsmittel die Stabilität nur einer Form veranlassen. Die Mitteilung eigener Versuchsergebnisse soll aufzeigen, daß die Natur des Tautomeren-Gleichgewichts komplizierter, und daß die obige Interpretation für das 4-Nitrosophenol falsch ist.

Freie Rotation um die C-N-Bindung vorausgesetzt, ist von einem 4-Nitrosophenol Äquivalenz der Protonen in 3- und 5-Stellung und damit ein A_2K_2 -Protonenresonanz-Spektrum zu erwarten, wie

beim 4-Nitrophenol. Im 1,4-Benzochinonoxim jedoch sollte wegen der starren C=N-Bindung und des N-O-Winkels unterschiedliche Abschirmung des syn- und des anti-Protons vorliegen, die ein ABK₂-Spektrum erwarten läßt, wenn die Protonen in 2- und 6-Stellung äquivalent sind.

Protonenresonanz-Spektren von 1,4-Benzochinon-4-oxim in verschiedenen Lösungsmitteln wie Deuteriumoxyd, Dimethylsulfoxyd, Tetrahydrofuran und Aceton sind typische A₂K₂-Spektren mit $\delta \sim 7,6^+$ für die Protonen in 3,5-Position und $\delta \sim 6,6$ für die in 2,6-Position; Zugabe von Säure führt jedoch zu einer Verbreiterung der Banden und z.T. zu einer Verdoppelung der Bande bei 7,6 PPM. In einer Lösung von 1,4-Dioxan ist die Bande bei 7,6 PPM ohne Hyperfeinstruktur und ca. 40 Hz breit; gibt man nun zu dieser Lösung wenig Trifluoressigsäure, erhält man das ABK₂-Spektrum der Chinonoximform (II) neben dem weniger intensiven A₂K₂-Spektrum der Nitrosophenolform (I). Die Integration ergibt bei 20° 14 % I neben 86 % II. (FIG. 1, TAB. 1). Ähnliche Verhältnisse liegen bei substituierten Chinonoximen vor.

2-Chlor-1,4-benzochinon-4-oxim ergibt in Aceton nur ein ABK-Spektrum, in Dioxan verbreitert sich der AB-Teil und tritt nach Säurezugabe verdoppelt auf. Die Spektren werden den beiden raumisomeren Chinonoximen zugeordnet wegen der einheitlichen Lage und Aufspaltungskonstanten der K-Protonen in 6-Stellung (TAB. 1). Der Anteil von I ist hier offenbar so gering, daß er im NMR-Spektrum nicht mehr feststellbar ist. Wählt man schließlich Di-n-butyläther oder Di-isopropyläther als Lö-

⁺ Alle Angaben der Chem. Verschiebung δ in PPM bezogen auf Tetramethylsilan = 0 (Innerer Standard)

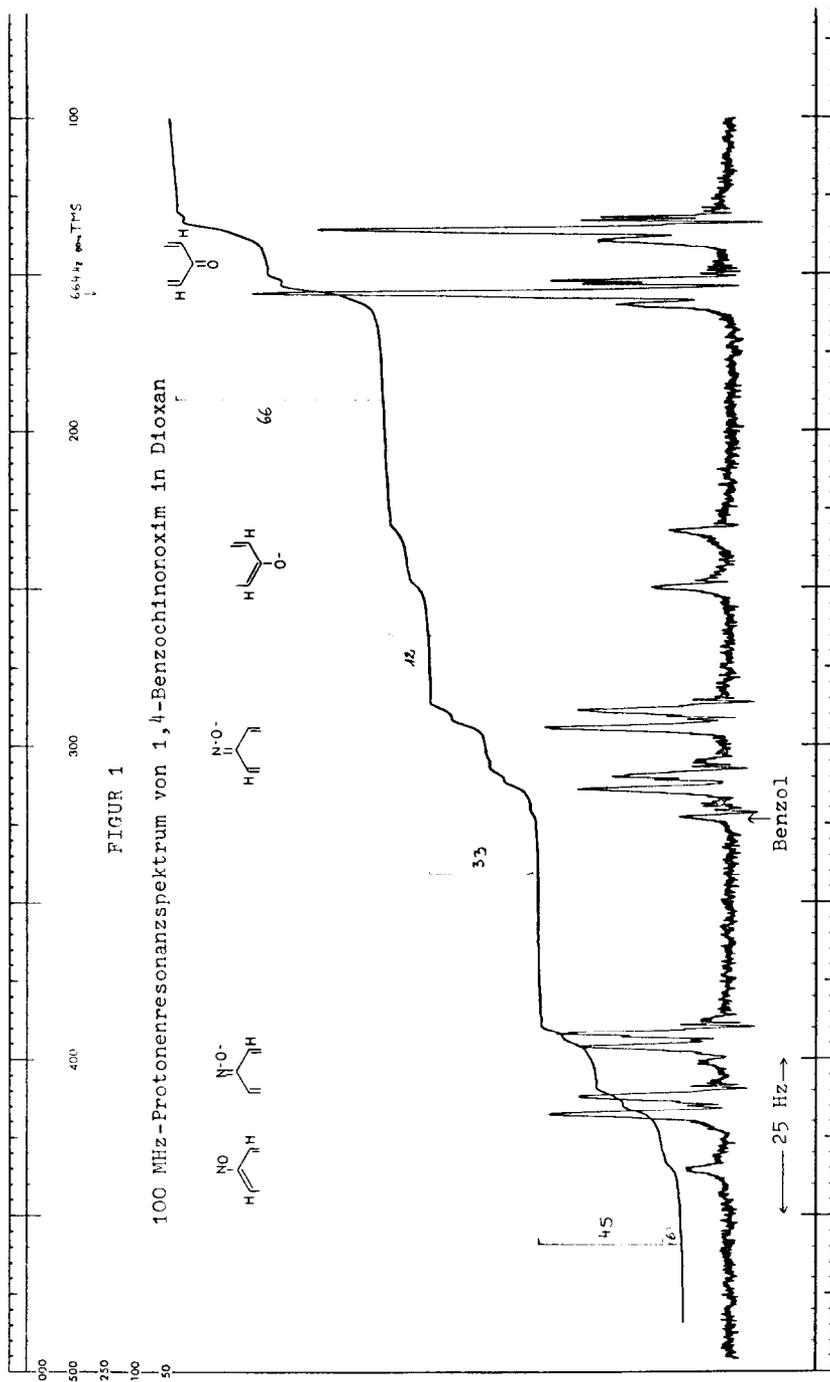
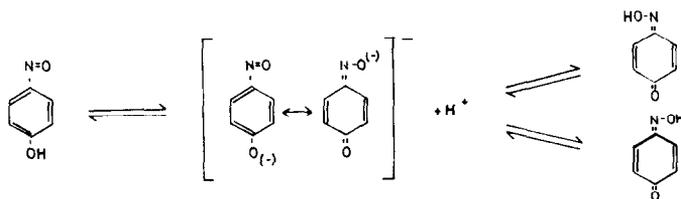


TABELLE 1

Chem. Verschiebung δ (PPM) und Kopplungskonstanten J (Hz)
von Protonenresonanzspektren⁺

Ringprotonen in Position von	δ			J_{35}	J_{23} = J_{56}
	3	5	2u.6		
4-Nitrosoanisol	7,90		7,16		9,2
4-Nitrosophenol	7,85		6,91		9,0
1,4-Benzochinonoxim	7,75	7,22	6,43	2,5	10,3
1,4-Benzochinonoxim- methyläther	7,62	7,19	6,43	2,5	10,5
2,6-Dimethyl- chinonoxim-(4)	7,53	6,98		2,5	
2-Chlorchinonoxim-(4)	7,95	7,25	6,56	2,5	10,0
"	7,50	7,75	6,56	2,5	10,0

sungsmittel, sind bei den meisten Chinonoximen alle im Gleichgewicht vorhandenen Formen auch ohne Säurezugabe im NMR-Spektrum erkennbar. Dieses Verhalten ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß neben dem Nitrosophenol und den beiden raumisomeren Oximen noch ein allen gemeinsames Resonanzhybridion im Gleichgewicht vorliegt:



+

4-Nitrosoanisol in Aceton, die anderen Verbindungen in Dioxan gelöst.

Wegen der freien Drehbarkeit der N=O-Gruppe in der mesomeren Grenzstruktur des Nitrosophenolat-Ions kann eine schnelle Umorientierung der beiden Oxime untereinander wie auch zum Nitrosophenol erfolgen. Das NMR-Spektrum zeigt daher eine mittlere Chem. Verschiebung für die Ringprotonen und scheinbare Äquivalenz für die Protonen in 3- und 5-Stellung. Erst wenn man die mittlere Lebensdauer von I und den beiden Konformationen von II durch geeignete Lösungsmittel erhöht (vermutlich durch H-Brückenbindung an den Äthersauerstoff) und durch Zusatz von H^+ -Ionen die Konzentration des Resonanzhybrid-Ions vermindert, erscheinen die Spektren des Nitrosophenols und der Chinonoxime. Das Vorliegen eines mesomeren Ions als wesentlicher Bestandteil des Gleichgewichts gelöster Chinonoxime haben schon P. Ramart-Lucas (2) und E. Havinga (3) angenommen wegen der Intensitätsabhängigkeit einer UV-Bande vom p_H -Wert der Lösung. Diese Bande tritt bei den Äthern der Formen I und II nicht auf. Jedenfalls ist bei diesem System die Auswertung eines NMR-Spektrums ohne besondere Vorkehrungen kein geeignetes Mittel, Aussagen über das Tautomerengleichgewicht zu machen. Verbindungen wie 2,6-Dimethylbenzochinonoxim-(4) oder 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinonoxim-(4) bilden insofern eine Ausnahme, als in allen untersuchten Lösungsmitteln mit einer weit empfindlicheren Methode kein Nitrosophenol-Anteil festzustellen war; bei beiden Verbindungen erhält man daher ohne weiteres das AB-Spektrum der Ringprotonen 3 und 5. E. Hertel und F. Lebok (4) haben zuerst auf die besondere Eignung der N=O-Lichtabsorptionsbande bei 750 nm für die Untersuchung der Nitrosophenol-Tautomerie hingewiesen - Chinonoxime absorbieren in diesem Spektralgebiet nicht -. Sie geben als

Standardwert für den molaren Extinktionskoeffizienten eines Nitrosophenols $\epsilon = 57$ ($1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$) an (Wert des Nitrosoanisols). Eigene Messung des Nitrosoanisols in Benzol: $\epsilon_{745} = 55$. Nitrosoanisol ist jedoch ziemlich flüchtig und zersetzlich und daher als Standard nicht besonders geeignet. Auf der Suche nach einem "echten" 4-Nitrosophenol erhielt ich den 4-Nitrosophenol-2-carbonsäuremethylester, der unabhängig von der Konzentration, temperaturunabhängig von 20-60°C in Benzol, Aceton und Dioxan $\epsilon_{735} = 55$ ergibt. Die erwartete starke innere Brückenbindung des phenolischen Wasserstoffs an die Carbonestergruppe läßt offenbar keine Wanderung oder Dissoziation dieses Protons zu, so daß - auch im festen Zustand - nur monomeres Nitrosophenol vorliegt. Die Nitrosophenol-Anteile in Tabelle 2 sind mit diesem Standardwert $\epsilon = 55$ berechnet. Bemerkenswert ist noch, daß die Intensität der N=O-Bande in allen untersuchten Fällen unabhängig von der Konzentration und von Säurezugaben ist. Der so ermittelte Nitrosophenol-Anteil beim 1,4-Benzochinonoxim in Dioxan stimmt mit dem der NMR-Messung überein. In Dimethylsulfoxyd liegen nicht 100 %, sondern ca. 30 % als Nitrosophenol vor. Daß die besondere Rolle von Äthern als Lösungsmittel bei den NMR-Messungen nicht einfach durch Gleichgewichtsverschiebung zu erklären ist, sieht man am Beispiel des 2-Chlorchinonoxims; in Aceton und in Dioxan ist der Nitrosophenol-Anteil gleich; trotzdem erhält man das NMR-Spektrum der beiden Oxime nur in Dioxan. Mit Hilfe der hier beschriebenen Verfahren - NMR-Spektroskopie in sauren Dioxanlösungen und Kontrolle des Tautomeren-Anteils mit Hilfe der N=O-Absorptionsbande - wurde die Stereoisomerie von Chinonoximen untersucht. Dabei ergaben sich einige überraschende

Ergebnisse, über die demnächst berichtet wird.

TABELLE 2

Nitrosophenol-Anteil in Lösungen von 1,4-Benzochinonoximen

Temperatur bei allen Messungen 20°C

Chinonoxim-(4)	Medium	c (mol/liter)	λ_{NO} (nm)	% Nitrosophenol
unsubstituiert	Aceton	$4,6 \cdot 10^{-3}$	736	25
"	DMS [†]	$6,5 \cdot 10^{-3}$	730	29
"	DMS [†]	$2,6 \cdot 10^{-2}$	730	29
"	Dioxan	$4,6 \cdot 10^{-3}$	738	14
2-Chlor-	Aceton	$4,6 \cdot 10^{-2}$	738	3
2-Chlor-	Dioxan	$4,6 \cdot 10^{-2}$	740	3
2,6-Dimethyl-	Dioxan	$4,8 \cdot 10^{-2}$	-	<0,2

LITERATUR

- 1) A. Fischer, R.M. Golding, W.C. Tennant, J.Chem.Soc. (London) 1965, 6032
- 2) P. Ramart-Lucas, M. Martynoff, Bull.Soc.Chim.France 15, 571 (1948) und 16, 53 (1949)
- 3) E. Havinga, A. Schors, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 69, 457 (1950) und 70, 59 (1951)
- 4) E. Hertel, F. Lebok, Z.physik.Chem. B 47, 315 (1940), siehe auch A. Schors, A. Kraaijeveld, E. Havinga, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 74, 1243 (1955)

[†]Dimethylsulfoxyd